

白金触媒電極によるエチレン水素化反応(第2報) : 白金網触媒による反応中の触媒表面水素圧について

その他（別言語等） のタイトル	The Hydrogenation of Ethylene on the Platinum Catalyst as Electrode (Part 2) : On the Pressure of the Catalyst Surface of Platinum Net during Reaction
著者	富士川 計吉
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	2
ページ	509-516
発行年	1971-09-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3528

白金触媒電極によるエチレン水素化反応 (第2報)

——白金網触媒による反応中の触媒
表面水素圧について——

富士川 計吉

The Hydrogenation of Ethylene on the Platinum Catalyst as Electrode (Part 2)

—On the Pressure of the Catalyst Surface of
Platinum Net during Reaction—

Keikichi Fujikawa

Abstract

Taking into the consideration of the term of the pressure of hydrogen on the catalyst surface during the reaction, the theoretical rate equation of the hydrogenation of ethylene has introduced on the basis of the hypothesis that the dissociative adsorption of hydrogen is rate-determining. It is discussed that the applicability of the theoretical equation to the experimental results obtained from the hydrogenation of ethylene in the aqueous solution of sulfuric acid on platinum net catalyst as electrode. In conclusion it is found that the rate of the hydrogenation of ethylene under these experimental condetions can be formulated as follows; $V = k_+(P_H^2 - P_H^2) P_E^X$.

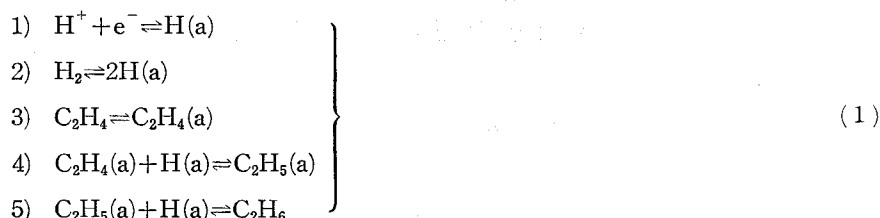
1. 緒 言

固体触媒の作用機作を反応速度論の立場から研究する場合、触媒反応中の吸着中間体を直接定量し得るならば、触媒作用の解明においても、また反応速度論に対しても有用な知見を与えるものと思われる。著者は先に、触媒反応の系に電気化学的である触媒電位を導入する実験方法を考案し、反応中の触媒表面状態について定性的な考察を行なった¹⁾。

金属触媒によるエチレン気相水素化反応については多くの研究報告があるが、この反応の実験結果及びこれに伴う水素重水素交換反応、パーオルト水素平衡化反応の事実をも、統一的に説明し得る会合機作²⁾が最も確実のように思われる。一方、水素電極反応において白金による酸溶液中の実験事実からは接触機作を支持するものが比較的多い³⁾。従ってこれら二つの機作との類推から出発するなら、水素電極反応の活性の比較的高い金属触媒電極によるエチレン液相水素化反応において、反応中の触媒電位から反応中間体である吸着水素活量を知ることができる。本研究はこの線に沿って、理論的及び実験的な検討を行なうのが目的である。

2. 理 論

可能な機作としての次の仮定を設ける。



ここで (a) は吸着状態にある化学種に付けられる。すなわち電位決定に直接関与するのは、1) の過程であり、またエチレン水素化反応が定常的に進行するのは、2), 3), 4) 及び 5) の全過程を経る。

1) の過程が平衡にあるとすれば、電位 E は、

$$E = E_0^{\text{H}(\text{a})} - \frac{RT}{F} \ln a^{\text{H}(\text{a})} \quad (2)$$

ここで $E_0^{\text{H}(\text{a})}$ は $a^{\text{H}(\text{a})}=1$ のときの電位、 $a^{\text{H}(\text{a})}$ は吸着水素活量及び他の記号は通常の意味で用いる。 $a^{\text{H}(\text{a})}$ は、必要に応じて吸着水素と平衡にあると考えられる触媒表面水素の圧力 $P_s^{\text{H}_2}$ によって表わすことができる。

$$RT \ln a^{\text{H}(\text{a})} = \frac{\mu^{\text{H}_2}}{2} - \mu_0^{\text{H}(\text{a})} \quad (3)$$

$$= \frac{\mu_0^{\text{H}_2}}{2} - \mu_0^{\text{H}(\text{a})} + \frac{RT}{2} \ln P_s^{\text{H}_2} \quad (4)$$

ここで $\mu_0^{\text{H}_2}$, $\mu_0^{\text{H}(\text{a})}$ はそれぞれ表面水素、吸着水素の標準化学ポテンシャルを表わす。(4) 式を (2) 式に代入して、

$$E = E_0^{\text{H}(\text{a})} - \frac{1}{F} \left(\frac{\mu_0^{\text{H}_2}}{2} - \mu_0^{\text{H}(\text{a})} \right) - \frac{RT}{2F} \ln P_s^{\text{H}_2} \quad (5)$$

$$= E_0^{\text{H}_2} - \frac{RT}{2F} \ln P_s^{\text{H}_2} \quad (6)$$

但しここで次の関係を定義する。

$$E_0^{\text{H}_2} = E_0^{\text{H}(\text{a})} - \frac{1}{F} \left(\frac{\mu_0^{\text{H}_2}}{2} - \mu_0^{\text{H}(\text{a})} \right) \quad (7)$$

Horiuti による一般理論⁴⁾ から定常反応速度 V は、化学量数 $\nu=1$ なる素反応の正逆速度をそれぞれ v_+ , v_- として次のように表式される。

$$V = v_+ - v_- \quad (8)$$

$$= v_+ \left\{ 1 - \left(\frac{p^{\delta L}}{p^{\delta R}} \right) \right\} \quad (9)$$

ここで p^{δ} は化学種 δ の活量に反比例する量とおける。また L, R は各素反応の原系及び生成系を示す。従って定常的水素化反応の律速段階を 2) の過程であるとする、理想気体の近似により次のようにおける。

$$\frac{p^{\delta L}}{p^{\delta R}} = \frac{P_g^{\text{H}_2}}{P_g^{\text{H}_2}} \quad (10)$$

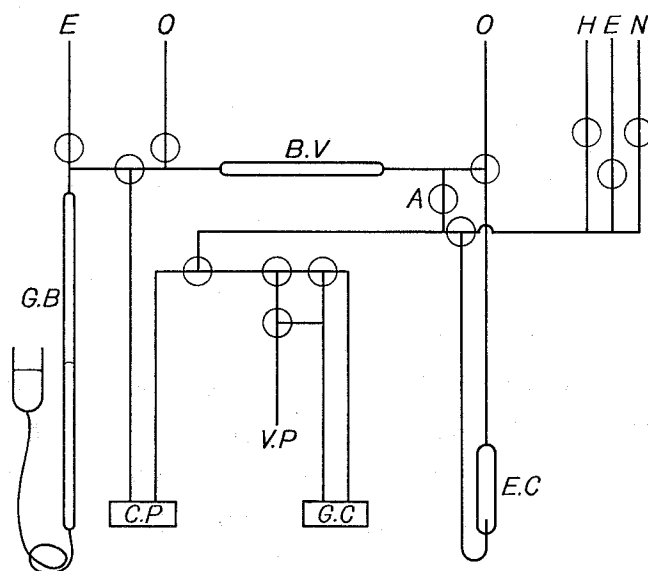
よって (10) 式を (9) 式に代入して、

$$V = k_+ (P_g^{\text{H}_2} - P_g^{\text{H}_2}) \quad (11)$$

$$= k_+ \left[P_g^{\text{H}_2} - \exp \left\{ \frac{2F(E - E_0)}{RT} \right\} \right] \quad (12)$$

同一溶液中の可逆水素電極を参照極に選んだ場合、 $E_0^{\text{H}_2} = 0V$ とおけるから次式を得る。

$$V = k_+ \left[P_g^{\text{H}_2} - \exp \left(\frac{2FE}{RT} \right) \right] \quad (13)$$



- | | |
|--------------------------|--------------------|
| E.C ; electrode cell | E ; ethylene inlet |
| G.C ; gas chromatography | H ; hydrogen inlet |
| C.P ; circulation pump | N ; nitrogen inlet |
| V.P ; vacuum pump | O ; gas outlet |
| G.B ; buret of gas | ⊕ ; 2 way cock |
| B.V ; buffer volume | ⊗ ; 3 way cock |

図-1 実験装置系統図

3. 実 験

A. 実 験 方 法

実験装置全体の系統図を図-1に示す。触媒は直径 0.03 mm の白金線による網を直径 3 cm の円筒型にまいたもので、この幾何学的表面積は 83 cm^2 である。電極容器を図-2に示す。これは Hario ガラス製で、A 及び B には白金ブラック白金をスパイラルにした電極を入れてある。測定操作は二つの方法がとられた。温度はすべて室温である。

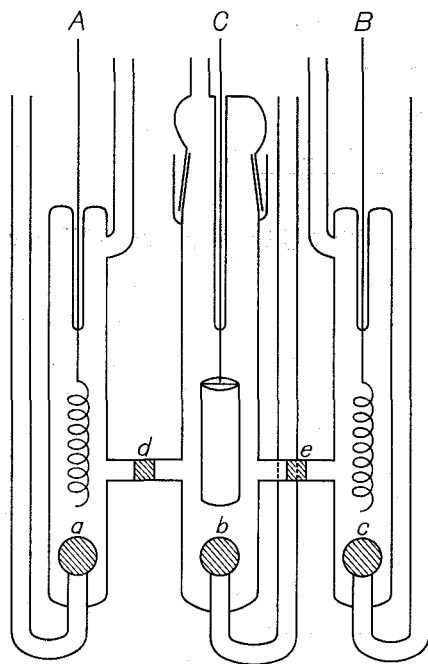


図-2 電極容器 a, b, c, d, e; glass filter

1) 水素処理法 触媒電極の静止電位が可逆水素電位であることを確認し、これをアノードック $1.7 \sim 1.8 \text{ V}$ に 2~3 分間分極し、つづいて水素電位に約 5 分間放置する。この間にガスビュレットによって一定量のエチレンを系に圧入してから、循環ポンプを作動させてガスを混合する。次にコック A の絞りを調節して混合ガスを電極容器に送入し、この時を反応開始とする。

2) エチレン処理法 上の方法との相違点は、アノードック分極後、反応開始までの間に、エチレンを電極容器に流通させて容器内の気体をエチレンで完全に置換する操作を含むことである。置換するに伴って触媒電位は正に移り反応開始時には約 0.3 V となる。

反応開始の一定時間後にガスクロにより生成エタンを定量し、この時間変化から反応初速度を求めた。

B. 実験結果

アノデック処理による触媒活性の変化を示したのが図-3である。処理の効果は活性化に対して顕著である。処理のくり返しによっていく分活性は上昇するのではあるがこれは第2義的なものにすぎないと思われる。図-4には、反応中の触媒電位の時間的な変化を、エチレン分圧をパラメーターとして示した。また触媒電位に対するアノデック処理効果は認められない。

反応速度のエチレン分圧依存性及び電位の分圧依存性を測定した結果を図-5、図-6及び

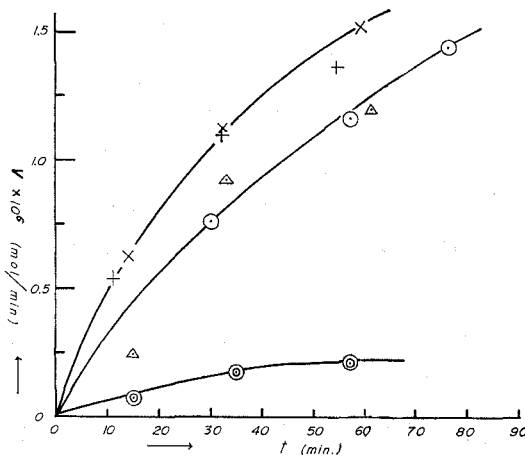


図-3 アノデック処理効果

○: 無処理 ⊙: 1回処理
△: 2回処理 +, x: 数回処理

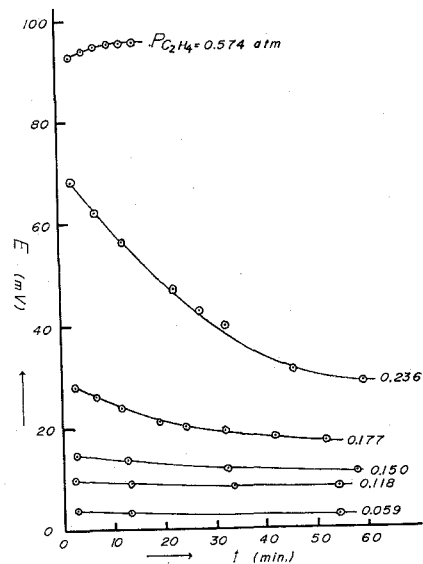


図-4 触媒電位の時間変化

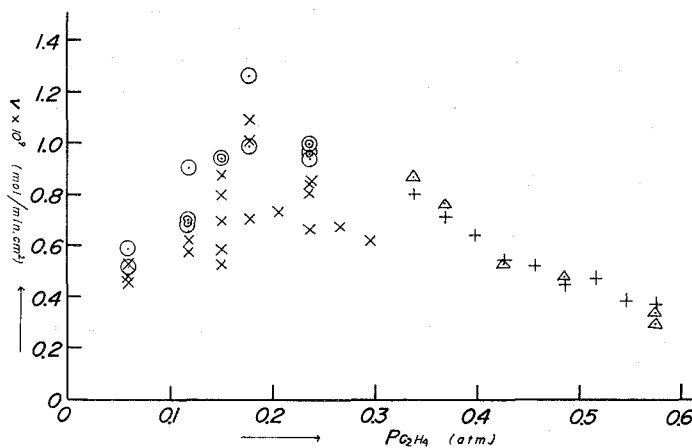
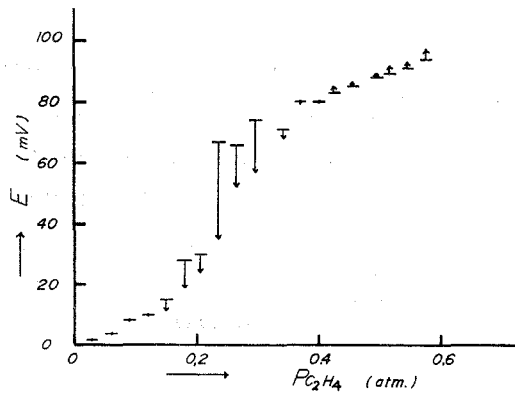


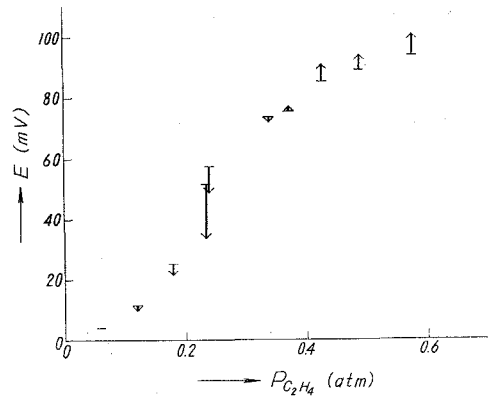
図-5 反応速度の組成依存

全圧 1 atm

x, ⊙, ⊙: 水素処理, それぞれ H_2SO_4 1 N, 0.3 N, 0.03 N
+, △: エチレン処理, それぞれ H_2SO_4 1 N, 0.05 N



図—6 触媒電位の組成依存
1 N-H₂SO₄



図—7 触媒電位の組成依存
0.03~0.05 N-H₂SO₄

図-7に示す。触媒電位はエチレン分圧の変化に応じて、反応中に正または負に移動する場合と一定の場合とがあるが、移動のある場合には反応開始から13分間に变化した量と方向を、図中矢印の長さや方向でもって示した。

4. 考 察

本実験の結果は先に白金ブラック触媒で得られたものと定性的に一致している。すなわち

- 1) 反応速度は水素過剰組成部に最大値を持つ山型の曲線を与え、
- 2) 触媒電位は低電位領域と高電位領域の二つに区分することができ、かつ、
- 3) 反応速度及び触媒電位ともに pH 依存性は認められない。

液相水素化反応において、反応物の一つが液相を拡散する速度が律速となりやすい。また理論式(12)は形式上水素の拡散律速の場合と同じである。従って次式で定義される拡散速度 v_D を計算によって求め、実測値と比較検討することは意味があると思われる。

$$v_D = \frac{D}{\delta} (C^{\text{H}_2} - C_s^{\text{H}_2}) \quad (14)$$

ここに D は拡散係数で、これは多くの気体について $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ としてよい。 δ は拡散層厚さで概ね $\sim 10^{-3} \text{ cm}$ とされる⁵⁾。また C^{H_2} 、 $C_s^{\text{H}_2}$ はそれぞれ溶液本体及び表面での水素の濃度である。濃度の計算には、Henry 定数 $k = 7.76 \times 10^4$ ⁶⁾ を用いる。結果は、 $v_D = 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mole/min} \cdot \text{cm}^2$ であるのに対し実測値は $V = \sim 10^{-8} \text{ mole/min} \cdot \text{cm}^2$ であるから、拡散律速の可能性は考慮しなくてもよいと考えられる。

理論式(12)においては、エチレンの吸着による反応阻害の影響は考慮されていない。しかし気相不均一水素化反応及び液相吸着実験の結果からは、この頃を含む速度式が实际的であろうと考えられる。ここに実験値に最も適合する形でエチレン分圧 P_E とその次数 x を入れる場

合、次の式が最良である。

$$V = k_+(P_{\theta}^{\text{H}_2} - P_s^{\text{H}_2}) P_E^x \quad (15)$$

すなわち実験条件の限定された範囲で、 x は定数と見なされ、また $\ln V/(P_{\theta}^{\text{H}_2} - P_s^{\text{H}_2})$ に対する $\ln P_E$ は、直線関係を与える。この解析結果を図-8及び図-9に示す。

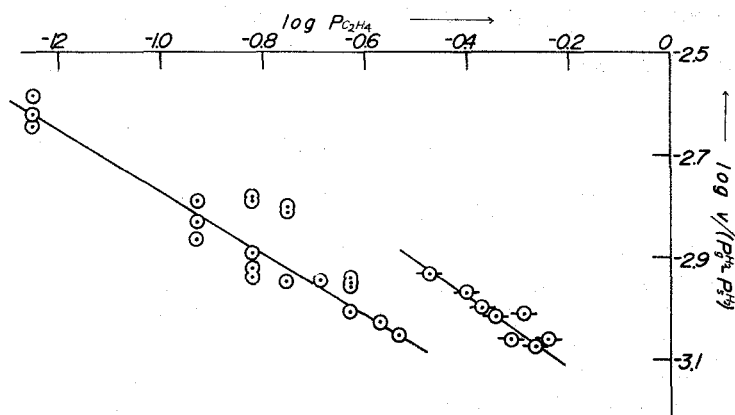


図-8 (15) 式によるプロット

1 N-H₂SO₄ ⊙: 水素処理 -⊙: エチレン処理

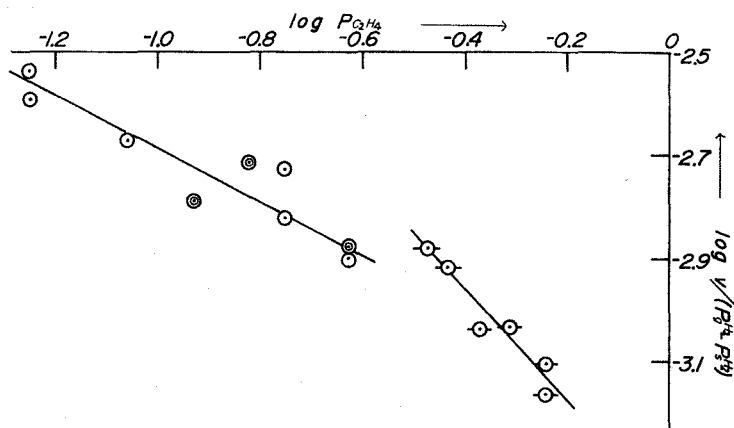


図-9 (15) 式によるプロット

⊙, ⊙: 水素処理, 0.3 N, 0.03 N, -H₂SO₄
-⊙: エチレン処理, 0.05 N-H₂SO₄

これより、pH 効果もほとんどないと見ることができ、次の速度式が得られる。

$$(\text{水素処理}) \quad V = k_+(P_{\theta}^{\text{H}_2} - P_s^{\text{H}_2}) P_E^{-0.49} \quad (16)$$

$$(\text{エチレン処理}) \quad V = k_+(P_{\theta}^{\text{H}_2} - P_s^{\text{H}_2}) P_E^{-1.1} \quad (17)$$

以上でエチレンの電極水素化反応における半経験的式が得られた。この式は反応中の触媒水素圧の項を含む、実験値に対して最も適合するものである。

結 言

本研究の結果は更に広い実験条件で適合性を検討することが必要である。目下この計画に沿って実験継続中である。

終りに本実験に際して有意義なご討論をいただいた室蘭工業大学加納久雄教授とその研究室の方々に感謝の意を表する。

(昭 46. 5. 20 受理)

文 献

- 1) 富士川・中村・上野： 室工大研究報告, 7 (1), 67 (1970).
- 2) J. Horinti and K. Miyahara: "Hydrognation of Ethylene on metallic Catalysts", NSRES-NBS-13, National Beurean of Standards, U.S.A. (1968).
- 3) 喜多： 電気化学, 33, 782 (1965), 同誌, 33, 866 (1965).
- 4) J. Horiuti: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1 (1), 8 (1948).
- 5) Barton and Lewis: Z. physik. Chem., 33, 99 (1962).
Kandler, Knorr and Schwitzer: Z. physik. Chem. A 180, 281 (1937).
- 6) W. J. moor: "Physical Chemistry" 3rd. ed. (Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1962).